

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-116629**
 (43)Date of publication of application : **06.05.1998**

(51)Int.Cl. **H01M 10/40**
H01G 9/035

(21)Application number : **08-272124**

(71)Applicant : **MITSUI CHEM INC**
TORAY IND INC

(22)Date of filing : **15.10.1996**

(72)Inventor : **YOKOYAMA KEIICHI**
HIBARA AKIO
KIDAI MASAYUKI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the safety and improve the battery performance by preparing a solvent chiefly from fluoro-carbonate and chain carbonate, and arranging so that their proportion by volume lies within the specific range.

SOLUTION: A solvent is prepared from fluoro-carbonate and chain carbonate mixed in a specific proportion by volume. The fluoro-carbonate should have such a structure that part of all or the hydrogen atoms of the chain and cyclic carbonate having carbonate group (-OCOO-) are substituted with fluorine atoms. For example, the chain fluoro-carbonate should have such a structure as expressed by the given equation, where R1 and R2 are alkyl group, provided that at least either of them are alkyl group in which part or all of the hydrogen atoms are substituted with fluorine atoms. The proportion by volume (fluoro- carbonate vs. chain carbonate) should range from 5:95 to 90:10. Use of electrolytic solution of the described solvent composition permits a reduction of the rise of heat emission starting temp. and also the amount of heat emission.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-116629

(43)公開日 平成10年(1998)5月6日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

H 0 1 G 9/035

H 0 1 G 9/02

3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平8-272124

(22)出願日

平成8年(1996)10月15日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 横山 恵一

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 桧原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 香川 幹雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液

(57)【要約】

【課題】本発明により、安全性の向上した非水電解液が得られる。

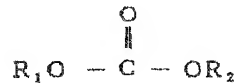
【解決手段】フッ素化カーボネートと鎖状カーボネートを主たる溶媒成分とし、その体積比率（フッ素化カーボネート：鎖状カーボネート）が5：95から75：25の範囲であることを特徴とする非水電解液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素化カーボネートと鎖状カーボネートを主たる溶媒成分とし、その体積比率（フッ素化カーボネート：鎖状カーボネート）が5：95から90：10の範囲であることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 該フッ素化カーボネートが下記構造式で表されることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【化1】



R₁、R₂はアルキル基をあらわし、少なくとも一方は、水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したアルキル基である。

【請求項3】 請求項2において、R₁、R₂が炭素数1から5のアルキル基をあらわし、少なくとも一方は水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解コンデンサやリチウム電池に用いられる非水電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機溶媒を用いた非水電解液は、リチウム金属や合金もしくはリチウムイオンをドーピング可能な炭素材料や遷移金属化合物を負極に用いたリチウム電池や、電解コンデンサなどに用いられている。特に、ビデオカメラ、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、高容量、高電圧で高エネルギー密度のリチウム電池に対する需要が高まっている。特に、このような高電圧のリチウム電池に用いられる電解液には、耐電圧の点から溶媒に水を用いることができないため、有機溶媒を用いた非水電解液が必然である。このような非水電解液については、数多くの成書（例えば伊豆津公佑著，“非水溶液の電気化学”，培風館(1995)）に詳細に述べられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような有機溶媒を用いた非水電解液は、従来安全に使用されているが、特に電池を大型化するような場合などは、より高度の安全性が求められている。

【0004】 このため従来、高度の安全性を求められる非水電解液に対して、引火点の高い溶媒を用いたり、安全性向上のために難燃剤を添加したり、溶媒をフッ素原子置換して難燃化を図るといった試みがなされてきている。このような試みとしては、特開平8-37025、特開平8-37025、特開平7-312227、特開平8-88023、特開平7-6786、特開平6-219992などが公知である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 発明者らは鋭意検討の結果、安全性が極めて高く、かつ電池性能に優れた非水非水電解液が得られることを見いだした。

【0006】 すなわち、本発明は下記の構成を有する。

【0007】 「フッ素化カーボネートと鎖状カーボネートを主たる溶媒成分とし、その体積比率（フッ素化カーボネート：鎖状カーボネート）が5：95から90：10の範囲であることを特徴とする非水電解液。」

10 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明は、フッ素化カーボネートと鎖状カーボネートを特定体積比率で混合した溶媒を用いることにより、安全性の向上した非水電解液を供することを特徴とする。このため、非水電解液の溶媒以外の電解質成分や、その他の添加物などに関しては特に限定されるものではない。

【0009】 本発明の非水電解液に用いられるフッ素化カーボネートは、カーボネート基（-O-C(=O)-）を有した鎖状及び環状のカーボネートの水素原子の一部またはすべてをフッ素原子で置換した構造を有するものである。たとえば、鎖状のフッ素化カーボネートとしては下記構造式を有するものが挙げられる。

【0010】

【化2】



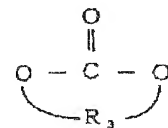
R₁、R₂はアルキル基をあらわし、少なくとも一方は水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したアルキル基である。

【0011】 このような鎖状のフッ素化カーボネートとしては、例えば、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルカーボネート、メチル3,3,3-トリフルオロプロピルカーボネート、メチル2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチル2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルカーボネートなどが挙げられる。

【0012】 また、環状のフッ素化カーボネートとしては、例えば下記構造のものが挙げられる。

【0013】

【化3】



R₃は炭素数2以上のアルキル基をあらわし、その水素原子の一部または全部がフッ素原子置換されている。

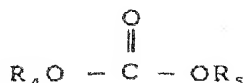
50 【0014】 本発明では、この中で特に鎖状のフッ素化

カーボネートが好ましい。

【0015】本発明の非水電解液に用いられる鎖状カーボネートとしては、例えば下記構造の化合物が挙げられる。

【0016】

【化4】



R₄、R₅は炭素数1から5のアルキル基をあらわす。

【0017】このような鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル- n- プロピルカーボネート、メチル-iso- プロピルカーボネート、エチル- n- プロピルカーボネート、ジ- n- プロピルカーボネート、ジ-iso- プロピルカーボネートなどが挙げられる。

【0018】本発明は、上述のフッ素化カーボネートと鎖状のカーボネートを特定体積比で混合した溶媒を用いた非水電解液により、安全性が極めて向上することと特徴とするものであり、その体積比（フッ素化カーボネート：鎖状カーボネート）は5:95から90:10の範囲であり、好ましくは10:90から80:20の範囲、さらに好ましくは15:85から70:30の範囲である。非水電解液中のフッ素化カーボネートの比率が上記範囲内にあると、安全性が極めて高く、且つ高出力要領の低下が少ない優れた電池性能を有する電解液が得られる。

【0019】なお、上記のフッ素化カーボネートと鎖状カーボネートの体積比率は、種々の分析手法により測定でき、特に限定されるものではない。例えば、ガスクロマトグラフィー（GC）、液体クロマトグラフィー（LC）、質量分析法（MS）、核磁気共鳴分光法（NMR）などが挙げられるが、この中で、ガスクロマトグラフィーに質量分析法を組み合わせたGC-MS法やNMR法が好ましく用いられる。体積比率を分析する際には、電解液をそのまま分析しても良いし、別の溶媒で希釈あるいは抽出してから分析しても良い。特に、本発明の電解液が電池やコンデンサなどに用いられている場合など、微量の電解液を分析する際には、エーテル類などで抽出してからGC-MS法やNMRで分析しても良い。

【0020】本発明の非水電解液に用いられる電解質は、特に限定されるものではないが、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiSbF₆、*

*LiSiF₅、LiAlF₄、LiSCN、あるいはLiClO₄が好ましく用いられる。さらに、電池に用いた場合、電池の高出力容量が大きいという点からLiPF₆、LiBF₄が好ましい。また、水分、温度に対する安定性及び価格の点からはLiBF₄が特に好ましく用いられる。

【0021】本発明に用いられる電解質の濃度は、0.4M～2.5Mが好ましい。特に、0.7M～1.5Mが高い電導度が得られる点から好ましいものである。

【0022】本発明に用いられる非水電解液の溶媒は、上記のフッ素化カーボネートと鎖状カーボネートのほか、微量成分として10体積%までの添加は好ましい実施態様となる。この場合用いられる添加物としては、様々な有機化合物あるいは無機化合物を挙げることができる。このような添加物としては、酸化防止剤、難燃剤、ラジカル補足剤、界面活性剤、ヘテロ環状化合物、ハロゲン化合物など特に限定されるものではない。

【0023】本発明の非水電解液の用途としては、電解コンデンサ用の非水電解液のほか、軽量かつ高容量で高エネルギー密度のリチウム電池用の非水電解液などに広く利用可能である。

【0024】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0025】実施例1、2

(1) 電解液の調整

メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート(MFEC)とジメチルカーボネート(DMC)を種々の体積比で混合した混合溶媒に、1MのLiPF₆を溶かして、1MLiPF₆/MFEC-DMCを調整した。

【0026】(2) 正極の作製

市販のLiCoO₂（粒径；10.6μm）と導電剤のカーボンブラックと結着剤のフッ素系樹脂を混合し、極性溶媒を用いてスラリーを調製した。これを集電体のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後プレスして正極成型体を得た。

【0027】(3) 充放電および示差走査熱量(DSC)測定
上記(2)の正極を上記(1)の電解液を用いて、4.3Vまで充電した後、電解液を含んだままの電極を密閉型パンに入れ、DSC測定を行った。使用した装置はセイコー電子工業(株)社製RDC220である。発熱開始温度と正極重量当たりの発熱量を表に示す。

【0028】

【表1】

	電 解 液	発熱開始温度 (°C)	発熱量 (J/g)
実施例1	1MLiPF ₆ /MFEC-DMC(25:75)	177	740
実施例2	1MLiPF ₆ /MFEC-DMC(50:50)	171	590

上表のように、本発明のフッ素化カーボネートと鎖状カーボネートとを溶媒とする電解液を用いることにより、

発熱開始温度の上昇と発熱量の低減により、安全性の向上が図られた。

【0029】

* 【発明の効果】本発明により、安全性の向上に適した非水電解液が得られる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 希代 聖幸
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内